第 51 卷 第 2 期 金属学报 Vol.51 No.2
2015 年 2 月 第 191-200 页 ACTA METALLURGICA SINICA Feb. 2015 pp.191-200

模拟工业-海岸大气中 pH 值对 Q235B 钢腐蚀行为的影响*

陈文娟 郝 龙 董俊华 柯 伟 文怀梁
(中国科学院金属研究所材料环境腐蚀研究中心, 沈阳 110016)

摘 要 采用干/湿交替腐蚀增重模拟实验、XRD 以及 EIS 等方法, 研究了模拟工业-海岸大气中 pH 值变化对 Q235B 钢腐蚀行为的影响. 结果表明, 当 SO_2 浓度较低时, pH 值变化对 Q235B 钢腐蚀速率的影响不明显; 当 SO_2 浓度较高时, pH 值变化对 Q235B 钢腐蚀速率的影响存在极值现象, 即: 当 pH 值处于"较高"和"较低"之间某一值时, Q235B 钢的腐蚀速率达到极大值. 当模拟工业-海岸大气中 SO_2 浓度一定时, pH 值变化对 Q235B 钢表面锈层相组成的影响不明显. 分析表明, 模拟工业-海岸大气环境中 SO_2 的存在一定程度上抑制了 β-FeOOH 的形成. 随着 SO_2 浓度的升高, 锈层中 β-FeOOH 和 γ-FeOOH 的相对含量在减少, γ-FeOOH 可能发生了向 Fe_3O_4 的还原或向 α-FeOOH 的相变转化. 随着腐蚀时间的延长, 锈层相组成的演化呈现出相似的规律. 此外, 当模拟工业-海岸大气中 SO_2 浓度较低时, Q235B 钢腐蚀主要遵循 Cl^- 的循环机制, 改变 pH 值对钢腐蚀行为的影响不明显; SO_2 浓度较高时, Q235B 钢腐蚀初期主要遵循 Cl^- 的循环机制, 随着腐蚀时间的延长, SO_2 对腐蚀的影响逐渐显著, 并以 H_2SO_4 再生循环的方式加速钢的腐蚀.

关键词 Q235B 钢, 干/湿交替实验, 工业-海岸大气腐蚀, 锈层
中图法分类号 TG172.3 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)02-0191-10

EFFECT OF pH VALUE ON THE CORROSION EVOLUTION OF Q235B STEEL IN SIMULATED COASTAL-INDUSTRIAL ATMOSPHERES

CHEN Wenjuan, HAO Long, DONG Junhua, KE Wei, WEN Huailiang
Environmental Corrosion Research Center of Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
Correspondent: DONG Junhua, professor, Tel: (024)23915912, E-mail: jhdong@imr.ac.cn
Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51201170 and 51131007), National Basic Research Program of China (No.2014CB643300) and National Material Environmental Corrosion Platform
Manuscript received 2014-07-23, in revised form 2014-11-14

ABSTRACT The atmosphere in many cities along the coastal lines such as Qingdao in China has been polluted with SO_2 due to the development of industry, and the atmosphere therefore has been changed to coastal-industrial atmosphere. The corrosion behavior and mechanism of steels in coastal-industrial atmosphere with the co-existence of SO_2 and Cl^- are different from that in the coastal atmosphere containing only Cl^- or the industrial atmosphere containing only SO_2. In addition, pH value is diverse in different coastal-industrial atmosphere. However, there are only few researches on the effect of pH value on the corrosion evolution of steels in the coastal-industrial atmosphere. Almost all the atmospheric corrosion data of steels were obtained by the field exposure test, which could not reflect the dependence of the atmospheric corrosion evolution of steels on pH value due to the difficulties in

*国家自然科学基金项目 51201170 和 51131007, 国家重点基础研究发展计划项目 2014CB643300 和国家材料环境腐蚀平台项目资助
收到初稿日期: 2014-07-23, 收到修改稿日期: 2014-11-14
作者简介: 陈文娟, 女, 1986 年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00407

controlling the field conditions. In this work, the effect of pH value on the corrosion evolution of Q235B steel in the simulated coastal-industrial atmospheres has been investigated by the dry/wet cyclic corrosion test (CCT), XRD and EIS. The results indicate that, when the content of SO_2 is lower, changing pH value has no effect on the corrosion of the steel. When the content of SO_2 is higher, the corrosion rate of Q235B steel influenced by changing pH value shows an extreme phenomenon, that is, when the pH value being a certain value between the "higher" and the "lower", the corrosion rate of Q235B steel reaches the maximum value. When the SO_2 content is certain, changing pH value almost has no effect on the rust composition. To some extent, the existence of SO_2 inhibits the formation of β-FeOOH. With the increasing of SO_2 content, the relative contents of β-FeOOH and γ-FeOOH are decreasing, and γ-FeOOH maybe reduced back to Fe_3O_4 or transform to α-FeOOH. With the corrosion process prolongs, the rust evolution shows almost the same trend. In addition, when the content of SO_2 in the simulated coastal-industrial atmosphere is lower, the Q235B steel mainly follows Cl^- corrosion mechanism, and the influence of pH value on corrosion behavior of the steel is not obvious. When the content of SO_2 is higher, the Q235B steel also follows Cl^- corrosion mechanism in the early stage; with prolonging the dry/wet cyclic corrosion test number, H_2SO_4 regeneration mechanism accelerates corrosion of the steel as the effect of SO_2 on corrosion increasing significantly.

KEY WORDS Q235B steel, dry/wet cyclic test, coastal-industrial atmosphere, atmospheric corrosion, rust layer

钢铁的大气腐蚀现象非常普遍, 其主要环境因素有相对湿度、温度、腐蚀性污染物等[1,2]. 在温度和环境湿度相对固定的情况下, Cl^-和SO_2是最常见且最重要的2种腐蚀性组分[3]. 钢铁在海岸大气(含Cl^-)和工业大气(含SO_2)中的腐蚀行为一直备受关注[4~7]. 然而, 世界上许多沿海城市和地区(比如我国整个东南沿海经济区)的大气环境因受到工业发展产生的SO_2污染, 逐渐演变为既含有Cl^-又含有SO_2的工业-海岸型大气[8~10]. 本课题组[11,12]前期研究了模拟工业-海岸大气中SO_2浓度对钢铁腐蚀行为的影响, 发现SO_2对钢铁腐蚀行为的影响存在浓度极值现象. 然而, 工业污染程度的差异不仅造成工业-海岸大气环境中SO_2浓度的差别, 还会导致环境pH值的变化. 研究[13~16]表明, 当水溶液中pH值大于4.0时, 钢铁腐蚀过程的阴极反应以O_2的还原为主; 当pH值小于4.0时, 钢铁腐蚀过程的阴极反应中还包括H^+的还原. Misawa等[17]认为钢铁腐蚀的最初产物是$Fe(OH)_2$, 其在强碱性条件下氧化为α-FeOOH, 而在弱碱性条件下氧化为Fe_3O_4. Benarie和Lipfert[18]研究表明, 大气腐蚀薄液膜的pH值(小于7)越大, 金属的腐蚀速率越小. Nishikata等[19]开展的模拟大气腐蚀实验结果表明, 当薄液膜厚度小于200 μm时, pH值对钢铁腐蚀速率的影响不明显, 当薄液膜厚度大于200 μm时, 随着pH值升高钢铁腐蚀速率增加. Graedel和Frankenthal[20]通过现场曝晒实验发现, 大气腐蚀薄液膜中pH值的大小直接影响着腐蚀产物的生成和溶解, 对钢铁腐蚀行为的影响至关重要. 这些针对钢铁腐蚀初期行为的研究表明, 腐蚀性环境组分改变引发的pH值变化可能造成钢铁腐蚀行为也随之发生变化, 直接影响到钢结构设施的安全服役行为. 由于现场曝晒环境复杂多变, 且难以控制特定环境因子的作用, 关于工业-海岸大气中pH值变化对钢铁长期腐蚀演化行为影响的研究尚未见报道.

本工作采用实验室干/湿交替模拟大气腐蚀加速实验(CCT)[21~24], 结合电化学测量和锈层相组成分析方法, 研究了模拟工业-海岸大气环境中pH值变化对Q235B钢腐蚀行为的影响, 并探讨了pH值影响的作用机理.

1 实验方法

实验材料为Q235B级低碳钢, 其化学成分(质量分数, %)为: C 0.210, Si 0.210, Mn 0.580, S 0.036, P 0.017, Cu 0.020, Fe余量. 样品经过线切割机加工成30 mm×30 mm×5 mm和10 mm×10 mm×5 mm 2种规格, 分别供干/湿交替腐蚀实验和电化学测量用. 经清洗和预磨等工序后, 采用环氧树脂进行封样处理, 2种样品裸露面积分别为30 mm×30 mm和10 mm×10 mm, 之后经水磨砂纸打磨至600号、酒精喷洗、冷风吹干后放入干燥器备用.

模拟工业-海岸大气所用电解质溶液浓度如表1所示, 采用分析纯试剂和去离子水配制, 再用pHB-4酸度计和10%H_2SO_4 (质量分数)调整溶液pH值至指定值.

CCT流程为[11,23,24]: (1) 用Sartorius BP 220电子微天平(精度0.1 mg)称量样品初始质量; (2) 将电解质溶液按照40 μL/cm^2的量滴加到样品表面并铺展均匀, 然后放入PR-2KP恒温恒湿实验箱, 箱内环境条件为30 ℃和60%相对湿度; (3) 12 h后, 取出样品再次称重, 然后用蒸馏水洗去沉积盐; (4) 重复第(2)和第(3)步骤.

电化学阻抗谱(EIS)测试采用Princeton Applied

表 1 模拟工业-海岸大气环境所用电解质溶液浓度与pH值

Table 1 The electrolytes for simulating the coastal-industrial atmosphere with different SO_2 contents and pH value

Atmosphere	Na_2SO_3 / (mol·L^{-1})	NaCl / (mol·L^{-1})	pH value
No.1	0.001	0.050	3.5
No.2	0.001	0.050	4.5
No.3	0.001	0.050	6.0
No.4	0.010	0.050	3.5
No.5	0.010	0.050	4.5
No.6	0.010	0.050	6.0
No.7	0.150	0.050	3.5
No.8	0.150	0.050	4.5
No.9	0.150	0.050	6.0

Note: the electrolytes are prepared by adding different amount of Na_2SO_3 into NaCl solutions

Research M273A测试系统和标准三电极体系, 研究电极为经干/湿交替腐蚀后的低碳钢带锈试样, 辅助电极为Pt片, 参比电极由饱和甘汞电极(SCE)和鲁金毛细管组成, 电化学测试溶液为模拟腐蚀实验所采用的电解质溶液. EIS测试频率范围为10 mHz~100 kHz, 测试时施加的扰动交流电位幅度为10 mV. 采用Rigaku-D/max 2000 X射线衍射仪(XRD)和同步辐射XRD (上海同步辐射光源SSRF, BL14B1线站)分析锈层相组成.

2 实验结果和分析

2.1 腐蚀动力学

图1为Q235B钢在模拟工业-海岸大气环境中的腐蚀增重曲线. 可以看出, 在9种不同模拟条件下, Q235B钢的腐蚀增重均随腐蚀时间的延长而增加, 表明腐蚀过程在不断进行. 图1a和b显示, 当模拟工业-海岸大气所用溶液中Na_2SO_3浓度为0.001和0.010 mol/L时, pH值变化(pH值3.5~6.0)对Q235B钢的腐蚀增重曲线无明显影响. 图1c显示, 当模拟溶液中Na_2SO_3浓度上升至0.150 mol/L时, pH值改变对Q235B钢在20 cyc之前的腐蚀增重曲线影响不明显, 各条增重曲线几乎重合. 在20 cyc之后, Q235B钢在pH值为4.5的模拟溶液中腐蚀增重最大, 在pH值为3.5的模拟溶液中次之, 在pH值为6.0模拟溶液中最小, 且这种现象随着腐蚀时间的延长而越来越明显. 这些结果表明, 当工业-海岸大气中SO_2浓度较低时, pH值变化对Q235B钢的腐蚀增重曲线影响不明显; 当SO_2浓度较高时, Q235B钢的腐蚀增重曲线随pH值的降低先升高后降低, 即当pH值处于“较高”和“较低”之间某一值时, Q235B钢的腐蚀增重呈现极大值.

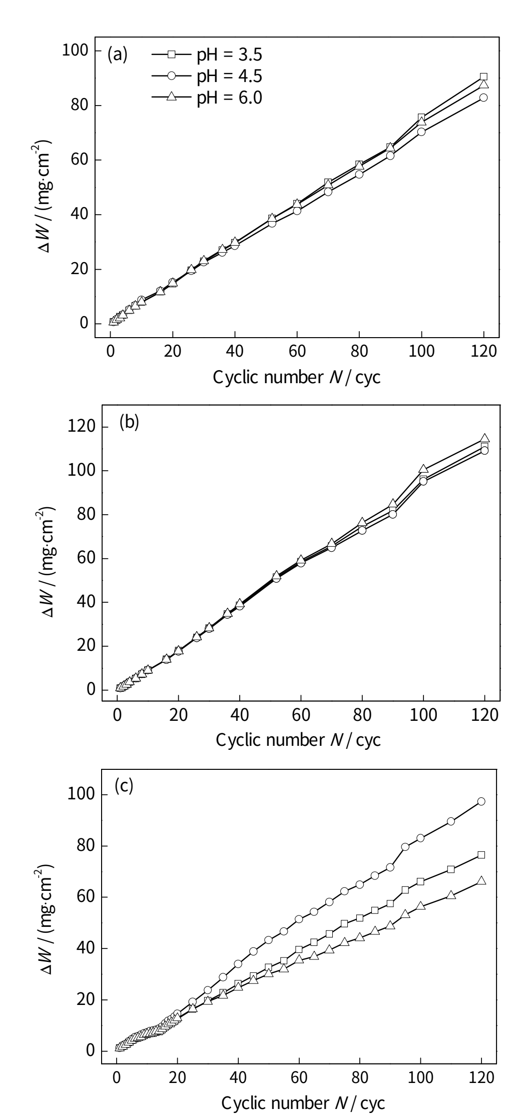


图 1 Q235B钢在模拟工业-海岸大气中的腐蚀增重结果线性坐标曲线

Fig.1 Corrosion mass gain (ΔW) of Q235B steel in simulated coastal- industrial atmospheres with 0.001 mol/L (a), 0.010 mol/L (b) and 0.150 mol/L (c) Na_2SO_3 solution

通常, 钢铁在大气环境中的腐蚀增重动力学符合幂函数规律[25,26]:

$$\Delta W = AN^{n} \tag{1}$$

式中, N 为干/湿交替腐蚀次数; ΔW 为试样在干/湿交替次数为 N 时单位面积的累积腐蚀增重量; A 为单位面积试样在单位时间内的腐蚀增重量, 反映第一次干/湿交替腐蚀过程中腐蚀速率大小; n 为幂指数, 通常为常数. 据式(1), 钢铁的大气腐蚀瞬时速率可以表示为:

$$\mathrm{d}\Delta W/\mathrm{d}N = AnN^{n-1} \tag{2}$$

因此, 分别对式(1)和式(2)两边取对数可以得到:

$$\lg \Delta W = \lg A + n\lg N \tag{3}$$

$$\lg(\mathrm{d}\Delta W/\mathrm{d}N) = \lg A + \lg n + (n-1)\lg N \tag{4}$$

由式(4)可知, 当 n<1 时, 腐蚀速率随 N 的增加而下降; 当 n>1 时, 腐蚀速率随 N 的增加而升高; 当 n=1 时, 腐蚀速率为常数. 因此, 较小的 n 意味着较低的腐蚀趋势.

图 2 为 Q235B 钢在模拟工业-海岸大气环境中的腐蚀增重对数坐标结果. 从图 2a 和 b 可以看出, 当模拟工业-海岸大气所用溶液中 Na_2SO_3 浓度为 0.001 和 0.010 mol/L 时, 3 种 pH 值下的 lgΔW-lg$N$ 曲线均表现为一条直线, 表明 pH 值变化(pH 值 3.5~6.0)对 Q235B 钢的腐蚀增重无明显影响. 从图 2c 可以看出, 当模拟溶液中 Na_2SO_3 浓度上升至 0.150 mol/L 时, 3 种 pH 值下的 lgΔW-lg$N$ 曲线并不简单地表现为一条直线, 而是由 4 条线段构成, 转折点 N 值依次为 7, 14 和 25, 且 pH 值的变化对转折点没有明显影响. 这说明 Q235B 钢在高 SO_2 浓度的工业-海岸大气中腐蚀过程较为复杂. 在 7 cyc 之前, pH 值改变对 Q235B 钢的腐蚀增重影响不明显, 各条增重曲线几乎重合; 而在 7~14 cyc 时, pH 值改变对 Q235B 钢的腐蚀增重影响仍不明显, 但相比于前 7 cyc 的增重结果, 此段内腐蚀增重随时间的变化呈现减缓现象; 在 14~25 cyc 时, 腐蚀增重随时间的变化又呈现加快的现象; 在 25 cyc 之后, 腐蚀增重随时间的变化再次呈现减缓现象. 从表观上看, 3 条腐蚀增重曲线均出现“飞燕”型转折.

表 2 列出了采用式(3)对图 2 所示增重曲线拟合得到的 Q235B 钢在每种模拟环境下腐蚀增重曲线的拟合方程和相关性系数(R^2). 可见, 当所用模拟环境的溶液中 Na_2SO_3 浓度为 0.001 mol/L 时, Q235B 钢在 3 种 pH 值(3.5, 4.5 和 6.0)条件下的 n 均接近但略小于 1, 表明在此条件下 Q235B 钢的腐蚀速率几乎

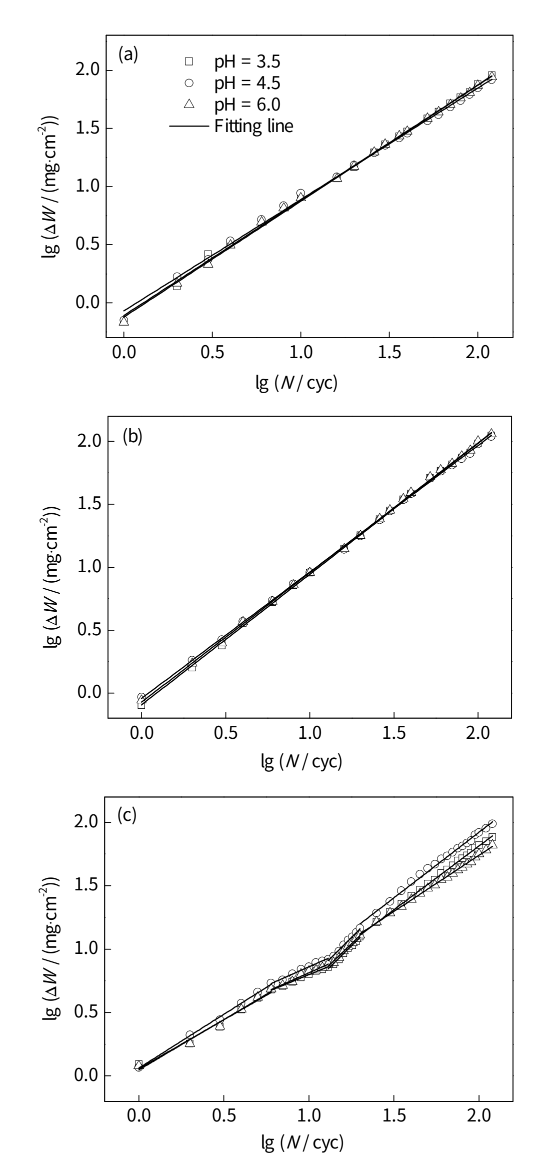


图 2 Q235B 钢在模拟工业-海岸大气中的腐蚀增重结果对数坐标曲线

Fig.2 Bilogarithmic plots of the corrosion mass gain of Q235B steel in simulated coastal-industrial atmospheres with 0.001 mol/L (a), 0.010 mol/L (b) and 0.150 mol/L (c) Na_2SO_3 solution

为常数, 仅随腐蚀周期增加而缓慢减小. 然而, 当模拟溶液中 Na_2SO_3 浓度升至 0.010 mol/L 时, Q235B 钢在 3 种 pH 值条件下的 n 均接近但略大于 1, 表明在此条件下 Q235B 钢的腐蚀速率随腐蚀周期增加而略微增大. 这说明在较低 SO_2 含量的工业-海岸大气中 pH 值变化对 Q235B 钢腐蚀动力学的影响不明显. 当模拟溶液中 Na_2SO_3 浓度升高至 0.150 mol/L 时, 在腐蚀的第 1 和第 2 阶段, 不同 pH 值下 3 条腐蚀增重曲线的 n 均小于 1; 在第 3 阶段均大于 1; 但进入第 4 阶段后, pH 值为 6.0 时 n = 0.887, pH 值为 3.5 时 n = 0.994, 而 pH 值为 4.5 时 n = 1.007. 这说明在高

表 2 Q235B钢在模拟工业-海岸大气中9条腐蚀增重曲线的分段拟合结果

Table 2 Fitting results of corrosion mass gain of Q235B steel in the nine simulated coastal-industrial atmospheres in Table 1 (y is lgΔW, x is lg$N$, lg$A$ is the constant and n is the slop in the Eq.(3), R^2 is the fitting correlation coefficient)

Atmosphere	1st stage	2nd stage	3rd stage	4th stage
No.1	y=–0.108+0.991x R^2=0.998	–	–	–
No.2	y=–0.069+0.958x R^2=0.998	–	–	–
No.3	y=–0.122+0.996x R^2=0.999	–	–	–
No.4	y=–0.094+1.039x R^2=0.999	–	–	–
No.5	y=–0.044+1.006x R^2=0.999	–	–	–
No.6	y=–0.072+1.031x R^2=0.999	–	–	–
No.7	y=0.057+0.772x R^2=0.977	y=0.232+0.566x R^2=0.992	y=–0.725+1.401x R^2=0.996	y=–0.176+0.994x R^2=0.999
No.8	y=0.062+0.849x R^2=0.997	y=0.256+0.605x R^2=0.992	y=–0.664+1.405x R^2=0.996	y=–0.096+1.007x R^2=0.995
No.9	y=0.047+0.795x R^2=0.981	y=0.199+0.614x R^2=0.964	y=–0.705+1.398x R^2=0.995	y=–0.014+0.877x R^2=0.998

SO_2含量的工业-海岸大气中, 较高pH值下低碳钢长期腐蚀的锈层产物对后期大气腐蚀有一定的抑制作用; 而当pH值低于某一临界值时, 锈层产物对后期大气腐蚀几乎没有抑制作用. 高SO_2含量的工业-海岸大气环境中pH值变化对Q235B钢腐蚀动力学的影响随腐蚀时间的延长而变得越来越明显.

图3所示为根据表2所列拟合方程中的截距和斜率采用式(4)计算得到的瞬时腐蚀速率随干/湿交替次数变化的曲线. 图3a表明, 当模拟工业-海岸大气所用溶液中Na_2SO_3浓度为0.001 mol/L时, Q235B钢的腐蚀速率随腐蚀周期的延长呈现非常缓慢的减小趋势, pH值对腐蚀速率变化没有显著影响. 图3b显示, 当模拟液中Na_2SO_3浓度为0.010 mol/L时, Q235B钢的腐蚀速率随腐蚀周期的延长呈极其缓慢的增加趋势, pH值的改变对腐蚀速率也没有明显的影响. 图3c显示, 当模拟液中Na_2SO_3浓度继续升高至0.150 mol/L时, 在第1和第2阶段, 不同pH值下的3条腐蚀速率曲线呈减函数快速下降. 在第3阶段, 3条腐蚀速率曲线呈增函数迅速上升. 这3个阶段腐蚀速率的骤然变化过程与图2c所示的腐蚀增重曲线上的“飞燕”型转折是对应的. 当腐蚀进行到第4阶段时, 3种不同pH值下的Q235B钢均以比第3阶段低的腐蚀速率进行腐蚀. pH值为6.0时腐蚀速率呈依时性下降, pH值为3.5和4.5时腐蚀速率的依时性基本不变. 另外, 当pH值从6.0降至4.5时, Q235B钢的腐蚀速率增大, pH值从4.5降至3.5时腐蚀速率减小, 即当pH值处于“较高”和“较低”之间某一值时, Q235B钢腐蚀呈现极大值.

以上结果表明, 当工业-海岸大气环境中SO_2浓度较低时, pH值改变对Q235B钢的腐蚀动力学的影响不明显; SO_2浓度较高时, pH值改变对Q235B钢的腐蚀动力学的影响比较明显, 且pH值的降低并不一定能使Q235B钢的腐蚀速率增加, 反而有可能使之降低.

2.2 锈层相组成

图4为Q235B钢在模拟工业-海岸大气条件下经过不同干/湿交替腐蚀次数后腐蚀产物的XRD谱. 干/湿交替次数为10 cyc时, 当模拟溶液中

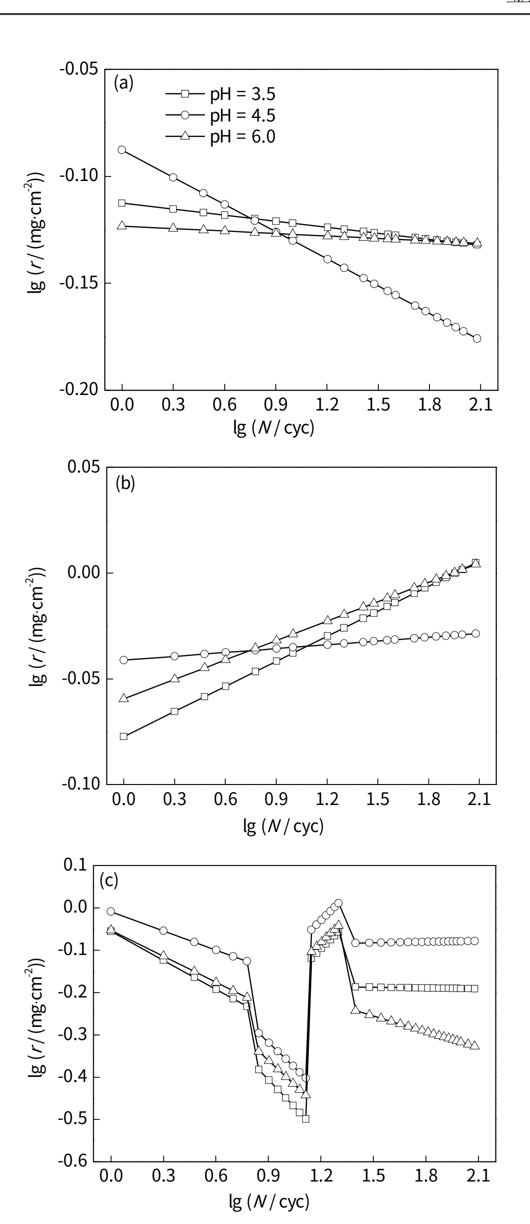


图3 Q235B钢在模拟工业-海岸大气中腐蚀速率随干/湿交替次数变化的曲线

Fig.3 Curves of lg*r* *vs* lg*N* of Q235B steel in simulated coastal-industrial atmospheres with 0.001 mol/L (a), 0.010 mol/L (b) and 0.150 mol/L (c) Na_2SO_3 solution (*r*—corrosion rate)

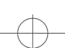
Na_2SO_3浓度为0.001 mol/L时, Q235B钢在3种pH值(3.5, 4.5和6.0)条件下生成腐蚀产物的相组成均为α-FeOOH, γ-FeOOH, Fe_3O_4和少量的β-FeOOH(图4a1); 当模拟溶液中Na_2SO_3浓度为0.010 mol/L时, 3种pH值条件下生成腐蚀产物的相组成为α-FeOOH, β-FeOOH以及Fe_3O_4, 没有检测到β-FeOOH的特征峰(图4b1); 当模拟溶液中Na_2SO_3浓度升高至0.150 mol/L时, 3种pH值条件下生成腐蚀产物中仅检测到α-FeOOH和少量Fe_3O_4, 没有检测到β-FeOOH和γ-FeOOH(图4c1). 以上结果表明, 在腐蚀初期, 改变模拟溶液中Na_2SO_3浓度对锈层的相组成有显著影响, 但恒定模拟溶液中Na_2SO_3浓度时, pH值变化(3.5~6.0)对腐蚀产物的相组成没有影响. 干/湿交替腐蚀次数为120 cyc时, 当模拟溶液中Na_2SO_3浓度为0.001 mol/L时, 3种pH值条件下Q235B钢腐蚀产物相组成均为α-FeOOH, γ-FeOOH和Fe_3O_4, 没有检测到β-FeOOH (图4a2); 与10 cyc时相比(图4a1), 120 cyc时γ-FeOOH衍射峰的相对强度较低, 说明随腐蚀时间的延长β-FeOOH相和γ-FeOOH相的含量在相对减少. 当模拟溶液中Na_2SO_3浓度为0.010 mol/L时, 腐蚀产物相仍主要由α-FeOOH, γ-FeOOH以及Fe_3O_4组成(图4b2); 与10 cyc相比(图4b1), 120 cyc时γ-FeOOH的峰强相对减弱, 而α-FeOOH的峰强相对增加, 说明随着腐蚀时间的延续, γ-FeOOH可能发生了向Fe_3O_4的还原或向α-FeOOH的相变转化[13]. 当模拟溶液中Na_2SO_3浓度为0.150 mol/L时, 腐蚀产物仍主要由α-FeOOH和少量Fe_3O_4组成(图4c2), 120 cyc时各相的衍射强度区别不明显且与10 cyc时相同(图4c1). 因此, 在相同Na_2SO_3浓度下改变pH值对低碳钢腐蚀产物相组成的影响不明显, 但在相同pH值条件下, 改变Na_2SO_3浓度对低碳钢腐蚀产物的相组成有影响.

图5为Q235B钢在不同pH值和不同浓度的Na_2SO_3模拟液环境中经干/湿交替腐蚀120 cyc后腐蚀产物的同步辐射XRD谱. 图5a和b表明, 当模拟溶液中Na_2SO_3浓度为0.001和0.010 mol/L时, 腐蚀产物均由α-FeOOH, γ-FeOOH, Fe_3O_4以及β-FeOOH组成. 说明在模拟液中Na_2SO_3浓度较低时, 腐蚀产物始终有β-FeOOH存在. 在图4所示普通XRD谱中没有检测到β-FeOOH的原因可能是其含量较低或晶粒尺寸细小. 当模拟溶液中的Na_2SO_3浓度为0.150 mol/L时, 所检出的物相与图4所示结果一致, 腐蚀产物主要由α-FeOOH和极少量的Fe_3O_4组成. 此外, 在3种模拟条件下, pH值变化对锈层相组成的影响均不明显, 也与图4所示结果一致.

以上结果表明, 在模拟工业-海岸大气所用溶液中, Na_2SO_3浓度一定时, pH值变化对Q235B钢腐蚀产物的相组成没有影响.

2.3 EIS

图6为经0.150 mol/L Na_2SO_3模拟溶液干/湿循环腐蚀作用后Q235B钢带锈电极在模拟液中EIS的Bode图. 一般认为, Bode图的低频区阻抗模值反映电荷转移电阻, 高频区阻抗模值反映锈层电阻. 图6显示, 在不同pH值的模拟工业-海岸大气环境中, 低



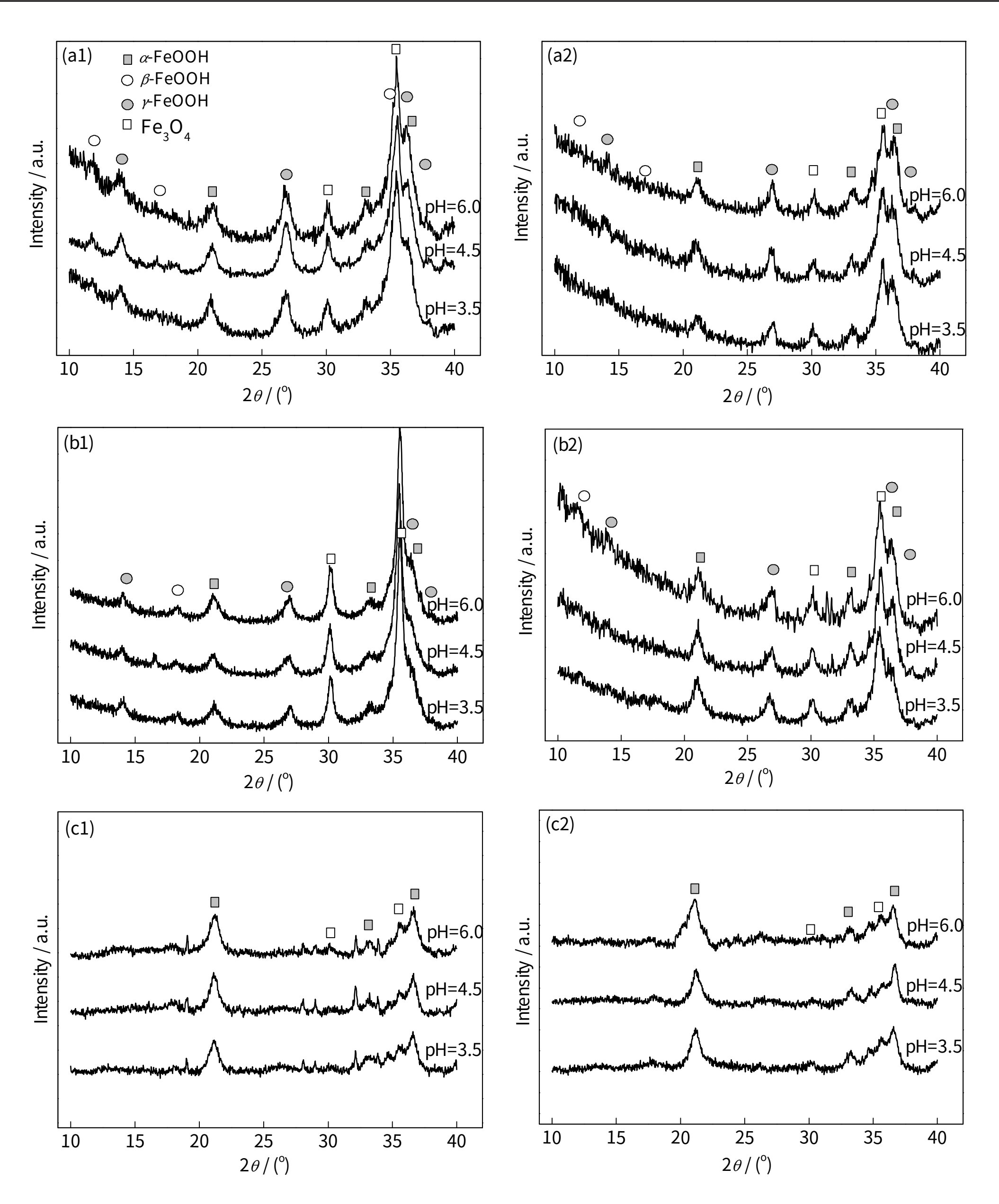


图4 Q235B钢在模拟工业-海岸大气中腐蚀不同周期后腐蚀产物的XRD谱

Fig.4 XRD spectra of the powdered rust on Q235B steel in the simulated coastal-industrial atmospheres after different corrosion cycles

(a1) 0.001 mol/L Na_2SO_3, 10 cyc (a2) 0.001 mol/L Na_2SO_3, 120 cyc
(b1) 0.010 mol/L Na_2SO_3, 10 cyc (b2) 0.010 mol/L Na_2SO_3, 120 cyc
(c1) 0.150 mol/L Na_2SO_3, 10 cyc (c2) 0.150 mol/L Na_2SO_3, 120 cyc

频区(0.01 Hz)和高频区(10^4 Hz)的阻抗模值均随干/湿交替次数的增加而增大, 且在30 cyc后趋于稳定, 表明随着腐蚀时间的延长, 锈层与钢基体间的界面结构逐渐趋于稳定. 从图6所示的相位角-频率关系还可以看出, 1 cyc时, 在频率为1~10 Hz的范围内出现相位峰(图6a2, b2和c2); 10 cyc后, 相位峰迅速向左偏移, 这可能与腐蚀产物的不断生成有关. 另外, 受参比电极内电阻引起的高频相移影响, 高频相位角并不为0°[27,28].

图7为对图6所示EIS拟合采用的等效电路示意图. 其中, R_r代表溶液电阻和锈层电阻之和(其中溶液电阻近似为常数, 因而R_r的变化直接反应锈层电阻的改变); R_{ct}代表电荷转移电阻; 常相位角元件Q_r和Q_{dl}分别代表高频相移电容和双电层电容; Z_W为扩散阻抗, Z_W与角频率ω的关系如式(5)所示:

$$Z_W = (j\omega)^{-0.5} Y_0^{-1} \tag{5}$$

式中, Y_0是常数, j是虚数单位. Y_0越大, 表明介质的扩散阻力越小. 对于带锈电极而言, Y_0越大, 锈层对扩散

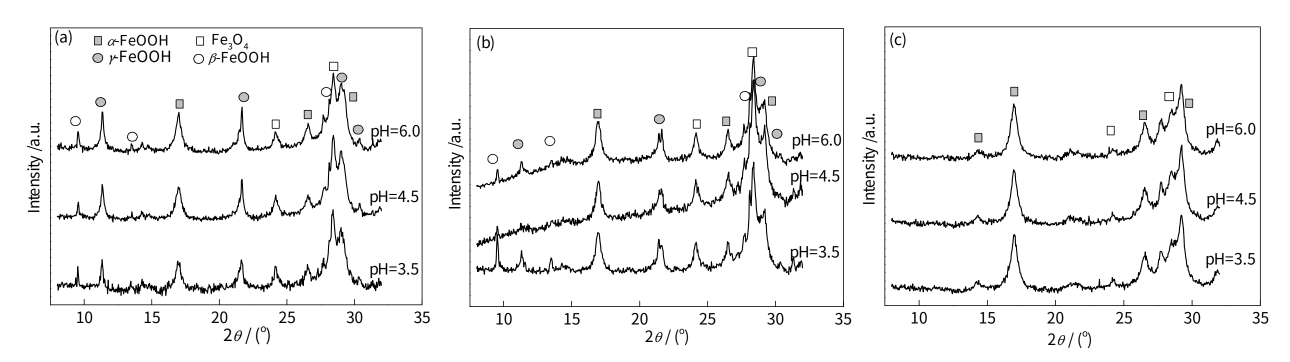


图 5 Q235B钢在模拟工业-海岸大气中腐蚀120 cyc后腐蚀产物的同步辐射XRD谱

Fig.5 Synchrotron radiation XRD spectra of the powdered rust on Q235B steel after 120 cyc in simulated coastal-industrial atmospheres

(a) 0.001 mol/L Na_2SO_3 (b) 0.010 mol/L Na_2SO_3 (c) 0.150 mol/L Na_2SO_3

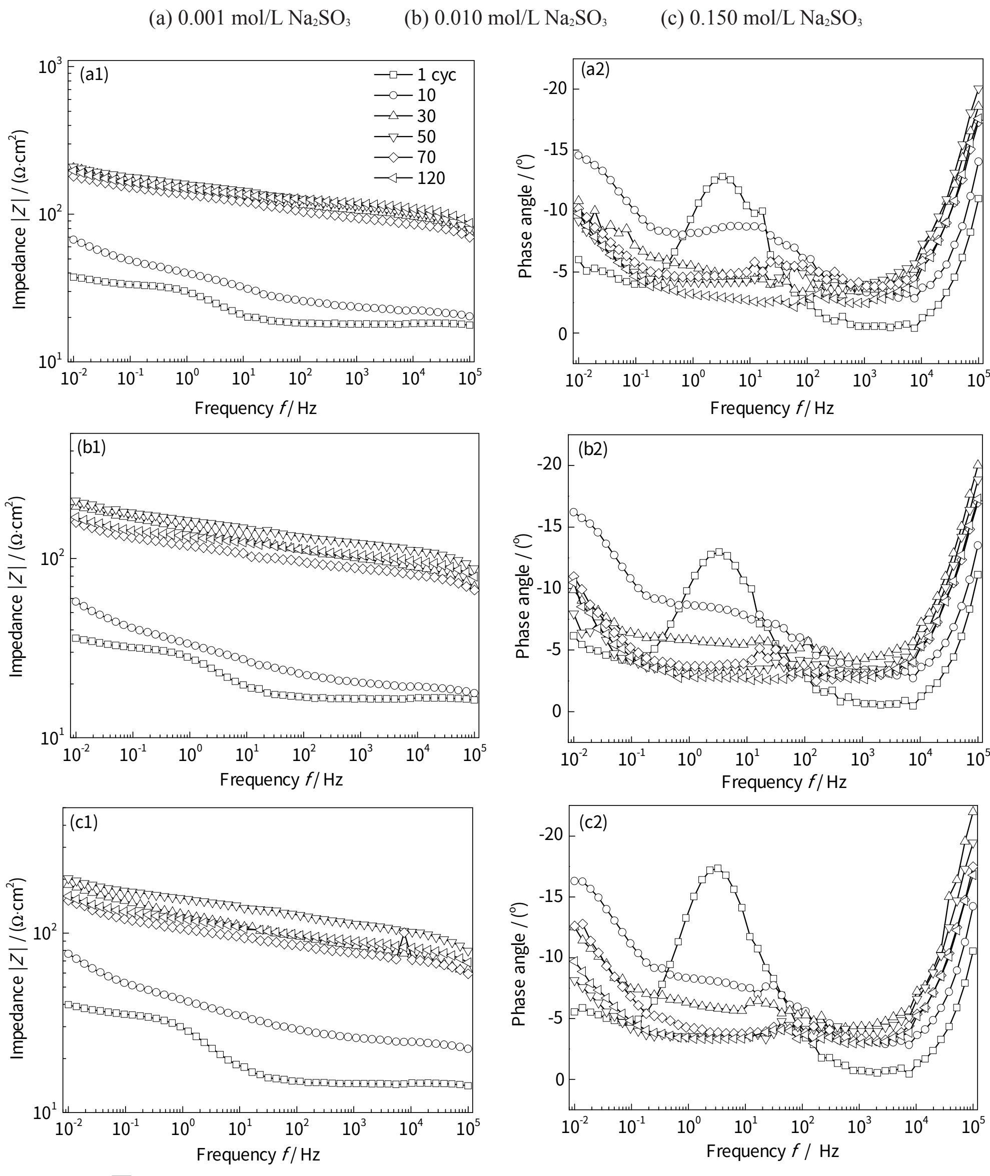


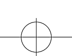
图 6 Q235B钢带锈电极在0.150 mol/L Na_2SO_3工业-海岸大气模拟液中的EIS的Bode图

Fig.6 Bode plots of the EIS results for the rusted Q235B steel samples as a function of the CCT number in the simulated coastal-industrial atmospheres with different pH of 0.150 mol/L Na_2SO_3 solution

(a1) pH=3.5, impedance-frequency (a2) pH=3.5, phase angle-frequency

(b1) pH=4.5, impedance-frequency (b2) pH=4.5, phase angle-frequency

(c1) pH=6.0, impedance-frequency (c2) pH=6.0, phase angle-frequency



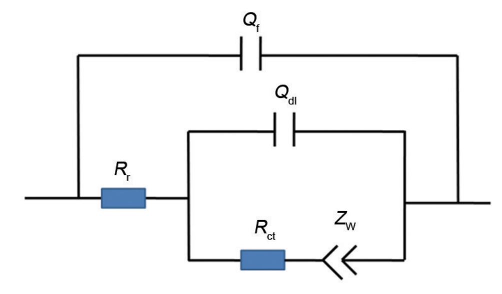


图 7 拟合 Q235B 钢带锈电极在 0.150 mol/L Na_2SO_3工业-海岸大气模拟液中EIS的等效电路示意图

Fig.7 Equivalent circuit for EIS of the rusted Q235B steel samples in the simulated coastal- industrial atmospheres with 0.150 mol/L Na_2SO_3 simulating solution (Q_r—constant phase element (CPE) parameter for the phase shift; R_r—sum of the rust resistance and the solution resistance; Q_{dl}—CPE parameter of the double layer; R_{ct}—charge transfer resistance; Z_W—diffusion impedance)

传质的阻挡能力越弱, 表明锈层的致密性越差.

图8a~c分别为拟合EIS结果得到的溶液电阻和锈层电阻之和R_r, 扩散导纳Y_0以及电荷转移电阻R_{ct}随干/湿交替次数变化的曲线, 拟合过程中的统计方差在10^{-4}数量级. 在3种不同pH值的模拟工业-海岸大气环境中, 图8a显示, 随干/湿交替次数增至30 cyc时, R_r增至约80 W· cm^{2}左右, 并随后一直在该值附近波动. 表明随着腐蚀时间的延长和锈层的生长, 锈层电阻逐渐增大, 但R_r的波动可能与锈层生长过程中发生的随机开裂和愈合有关. 图8b显示, Y_0随干/湿交替次数的延长迅速减小后趋于稳定. 表明稳定锈层生成后, 腐蚀性介质在锈层中的扩散迁移也趋于稳定. 然而, 模拟溶液pH值为4.5时的Y_0较pH值为3.5和6.0时稍大, 说明在pH值为4.5时Q235B钢表面锈层较为疏松, 离子介质更容易在其孔隙中迁移. 图8c显示, 在30 cyc之前R_{ct}随干/湿交替次数增加而增大, 之后随之减小. R_{ct}在pH值为4.5模拟环境中的值小于pH值为3.5和6.0时的值. 表明, Q235B钢在pH值为4.5模拟环境中长期带锈后的电化学腐蚀速率大于其在pH值为3.5和6.0时模拟环境中的腐蚀速率. 因此, 图8c所示结果与图1c和2c所示的腐蚀增重曲线结果以及图3c所示的腐蚀速率结果相吻合, 即: 当模拟工业-海岸大气中SO_2浓度较高时, 腐蚀初期pH值变化对钢腐蚀速率影响不明显, 随着腐蚀时间延长钢的腐蚀速率随pH值的降低先增大后减小, 当pH值处于“较高”和“较低”直接某一值时, Q235B钢腐蚀呈现极大值.

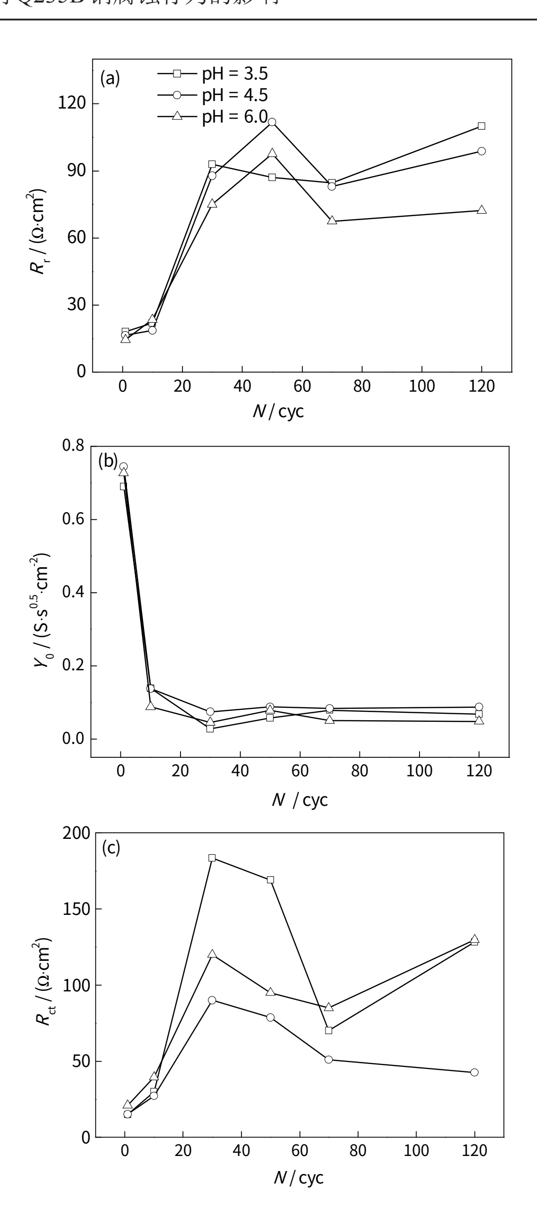
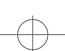


图 8 Q235B钢带锈电极在0.150 mol/L Na_2SO_3工业-海岸大气模拟液中EIS拟合结果

Fig.8 Evolution of the parameters of R_r (a), Y_0 (b) and R_{ct} (c) obtained from the EIS data for Q235B steel samples in the simulated atmospheres with 0.150 mol/L Na_2SO_3 solution as a function of the cyclic number

2.4 腐蚀机理讨论

钢铁大气腐蚀的阳极过程为Fe的溶解, 阴极过程较为复杂, 主要由环境条件以及钢铁表面腐蚀产物的性质决定. 当大气中仅含有Cl^-污染物时, 钢铁的大气腐蚀主要遵循Cl^-的阳极溶解机制[23]. 当大气中仅含有SO_2时, 主要遵循SO_4^{2-}的循环再生机制[29,30]. 腐蚀初期的阴极过程主要由氧极限扩散控制. 模拟工业-海岸大气环境中恒定Cl^-浓度改变SO_2浓度发现, 当SO_2浓度较低时, pH值变化对Q235B钢整个腐蚀过程中腐蚀行为影响不明显, 说明Q235B钢腐蚀主要遵循Cl^-的循环机制, 不受SO_4^{2-}的循环再生机制控制, 且阴极过程与H^+还原无关; 当SO_2浓度较高时, pH值变化对Q235B钢初期腐蚀影响不明显,



随着腐蚀时间的延长, pH值的影响逐渐显著, 说明腐蚀初期Q235B钢主要遵循Cl^-的循环机制, 腐蚀后期主要遵循SO_4^{2-}的循环再生机制. SO_4^{2-}的循环再生机制及pH值影响机理如下所示[29,30]:

SO_2溶于水氧化为H_2SO_4:

$$2SO_2 + 2H_2O + O_2 = 2H_2SO_4 \tag{6}$$

H_2SO_4使Fe溶解:

$$4H_2SO_4 + 2O_2 + 4Fe = 4FeSO_4 + 4H_2O \tag{7}$$

$FeSO_4$水解形成羟基化合物和游离的H_2SO_4:

$$4FeSO_4 + O_2 + 6H_2O = 4FeOOH + 4H_2SO_4 \tag{8}$$

可以看出, 在一定程度上降低pH值时, 式(7)反应平衡右移促进钢铁的腐蚀. 但当pH值很低时, 由于酸度增强使得式(8)平衡左移, 钢铁的腐蚀速率减慢. 因此, 当pH值处于"较高"和"较低"之间某一值时, 钢铁的腐蚀速率达到极大值. 此外, 大气环境中Cl^-的存在有助于锈层中β-FeOOH相的生成, 但SO_2存在却一定程度上抑制了β-FeOOH的存在. 随着环境中SO_2浓度的升高, 锈层中β-FeOOH和γ-FeOOH的相对含量在减少, 可能是γ-FeOOH发生了向Fe_3O_4的还原或向α-FeOOH的相变转化. 随着腐蚀时间的延长, 锈层相组成的演化呈现出相似的规律.

3 结论

(1) 当模拟工业-海岸大气中SO_2浓度较低时, pH值改变对Q235B钢腐蚀速率的影响不明显; 在高浓度SO_2环境中, 当pH值从6.0降至4.5时, 钢腐蚀速率增大, 继续降低pH值至3.5时腐蚀速率减小, 即: 当pH值处于"较高"和"较低"之间某一值时, Q235B钢腐蚀呈现极大值.

(2) 当模拟工业-海岸大气中SO_2浓度较低时, 腐蚀产物主要由α-FeOOH, γ-FeOOH, Fe_3O_4以及β-FeOOH组成; SO_2浓度较高时, 腐蚀产物主要由α-FeOOH和Fe_3O_4组成. 当模拟环境中SO_2浓度一定时, pH值变化对锈层组成的影响不明显.

(3) 当模拟工业-海岸大气中SO_2浓度较低时, Q235钢腐蚀主要遵循Cl^-的循环机制, 改变pH值对钢腐蚀行为的影响不明显; SO_2浓度较高时, Q235钢腐蚀初期主要遵循Cl^-的循环机制, 随着腐蚀时间的延长, SO_2对腐蚀的影响逐渐显著, 并以H_2SO_4再生循环的方式加速钢的腐蚀.

参考文献

[1] Leygraf C, Graedel T. *Atmospheric Corrosion*. New York: John Wiley & Sons, 2000: 10

[2] Singh D D N, Yadav S, Saha J K. *Corros Sci*, 2008; 50: 93

[3] Mendoza A R, Corvo F. *Corros Sci*, 1999; 41: 75

[4] Castaño J G, Botero C A, Restrepo A H, Agudelo E A, Correa E, Echeverría F. *Corros Sci*, 2010; 52: 216

[5] Hou W T, Liang C F. *Corrosion*, 1999; 55: 65

[6] Zhang Q C, Wu J S, Wang J J, Zheng W L, Li A B. *Mater Chem Phys*, 2002; 77: 603

[7] Saha J K. *Corrosion of Constructional Steels in Marine and Industrial Environment*. Heidelberg: Springer, 2013: 13

[8] Asami K, Kikuchi M. *Corros Sci*, 2003; 45: 2671

[9] Shiotani K, Tanimoto W, Maeda C, Kawabata F, Amano K. *Corros Eng*, 2000; 49: 67

[10] Hao L, Zhang S X, Dong J H, Ke W. *Corros Sci*, 2012; 59: 270

[11] Chen W J, Hao L, Dong J H, Ke W. *Corros Sci*, 2014; 83: 155

[12] Chen W J, Hao L, Dong J H, Ke W, Wen H L. *Acta Metall Sin*, 2014; 50: 802
(陈文娟, 郝 龙, 董俊华, 柯 伟, 文怀梁. 金属学报, 2014; 50: 802)

[13] Evans U R, translated by Zhao K Q. *The Corrosion of Metals*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 14, 114
(Evans U R著, 赵克清 译. 金属腐蚀基础. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 14, 114)

[14] Evans U R, Taylor C A J. *Corros Sci*, 1972; 12: 227

[15] Evans U R. *Corros Sci*, 1969; 9: 813

[16] Whitman G W, Russell R P, Altieri V J. *Ind Eng Chem*, 1924; 16: 665

[17] Misawa T, Kyuno T, Suetaka W, Shimodaira S. *Corros Sci*, 1971; 11: 35

[18] Benarie M, Lipfert F L. *Atmos Environ*, 1986; 20: 1947

[19] Nishikata A, Ichihara Y, Hayashi Y, Tsuru T. *J Electrochem Soc*, 1997; 144: 1244

[20] Graedel T E, Frankenthal R P. *J Electrochem Soc*, 1990; 137: 2385

[21] Nishimura T, Katayama H, Noda K, Kodama T. *Corros Sci*, 2000; 42: 1611

[22] Nishikata A, Yamashita Y, Katayama H, Tsuru T, Usami A, Tanabe K, Mabuchi H. *Corros Sci*, 1995; 37: 2059

[23] Hao L, Zhang S X, Dong J H, Ke W. *Corros Sci*, 2012; 58: 175

[24] Dong J H. *Corros Sci Prot Technol*, 2010; 22: 261
(董俊华. 腐蚀科学与防护技术, 2010; 22: 261)

[25] Pourbaix M. *Atmospheric Corrosion*. New York: John Wiley & Sons, 1980: 107

[26] Legault R A, Preban A G. *Corrosion*, 1975; 31: 117

[27] Mansfeld F. *Corrosion*, 1988; 44: 856

[28] Mansfeld F, Lin S, Chen Y C. *J Electrochem Soc*, 1988; 135: 906

[29] Allam I M, Arlow J S, Saricimen H. *Corros Sci*, 1991; 32: 417

[30] Hao L, Zhang S X, Dong J H, Ke W. *Metall Mater Trans*, 2012; 43A: 1724

(责任编辑:毕淑娟)